

BIOZIDFREIE ANTIFOULING-BESCHICHTUNG ENTHALTEND EIN AUF BASALTFASERN BASIERENDES
FLÄCHENGEBILDE**Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von mineralischen Fasern oder Filamenten und von E-Glasfasern, wobei die Fasern oder Filamente
5 einen SiO₂-Anteil von mehr als 50 Gew.-% aufweisen, in Form eines textilen
Flächengebildes als biozidfreies Antifoulingmittel zum Schutz von
Submersstrukturen gegen Schäden aufgrund von Adhäsion und Vermehrung
von im Wasser lebenden Schadorganismen in Meereswasser oder in
industriellen Wassersystemen. Insbesondere sollen Oberflächen von
10 Submersstrukturen, wie Schiffe, Schiffsnetze, Bojen, Unterwasserseekabeln,
Seezeichen, Stegen oder Brücken gegen im Wasser lebende oder liegende
Schadorganismen geschützt werden, um zu verhindern, dass sie sich auf
diesen Oberflächen festsetzen. Bei den im Wasser schwimmenden bzw. sich
befindenden Schadorganismen handelt es sich im wesentlichen um
15 Bakterien, Einzellern, Algen, Pilzen, Seepocken und auch Muscheln. Ein
Schutz kommt auch weiterhin gegenüber den sogenannten Schiffsbohrwurm
(*Teredo navalis*) in Frage. Hier handelt es sich um eine Muschel, die
Holzbauwerke aller Art angreift und auch starke Schäden an Holzschiffen
verursacht.

20

Erfindungsgemäß werden bevorzugt Basaltfasern und/oder Basaltfilamente
eingesetzt.

Feste Oberflächen in aquatischen Lebensräumen, so genannte Hartböden,
25 werden normalerweise innerhalb kürzester Zeit von festsetzenden,
pflanzlichen und tierischen Organismen besiedelt. Dies betrifft sowohl die
natürlichen Hartböden wie Felsen, Molluskenschalen, Treibholz, als auch die
künstlichen Substrate wie z. B. wasserbauliche Anlagen aus Holz, Metall und
Kunststoffen. Organismengesellschaften auf lebenden Substraten, z. B.
30 Schneckengehäuse, Krebspanzer pflegt man als Aufwuchs, d. h. Epibiose zu
bezeichnen, auf nicht lebenden Substraten als Bewuchs.

-2-

In aquatischen Lebensräumen kommt es daher darauf an, Oberflächen vor klebrigen Biopolymeren zu schützen, die einen Biofoulingprozess einleiten. Unter Biofouling versteht man ganz allgemein die Ablagerung lebender Organismen auf Materialoberflächen in wässriger Umgebung, die deren physikalische Oberflächeneigenschaften negativ beeinflussen. Im maritimen Bereich unterscheidet man drei Arten von Bewuchs, nämlich Tiere, beispielsweise Muscheln und Seepocken, Algen, beispielsweise Grün- und Braunalgen und Mikroorganismen, die sich in ihrem bevorzugten Lebensraum entwickeln.

Der typische Besiedlungsverlauf einer Bewuchsgemeinschaft lässt sich wie folgt beschreiben: Zunächst bildet sich auf dem Schiffsrumpf ein makromolekularer Primärfilm, der die Anhaftung von Bakterienzellen begünstigt. Den Bakterien folgen Einzeller. Durch die von den Mikroorganismen ausgeschiedenen Stoffe entsteht ein schleimartiger Biofilm, der auf Vermehrungsstadien wie die Larven und Sporen von Makroorganismen überwiegend eine anziehende Wirkung ausübt (HOLSTRÖM & KJELLEBERG 1994).

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen einem Mikro- und einem Makrobewuchs. Der Mikrobewuchs aus mikroskopisch kleinen Organismen wie Bakterien, einzelligen Algen (z. B. Kieselalgen), tierischen Einzellern und aquatischen Pilzen bildet häufig den oben genannten Biofilm.

Der Makrobewuchs setzt sich aus vielzelligen Pflanzen- und Tierarten zusammen. Artenreichtum und Mächtigkeit im Meerwasser übertreffen das Süßwasser um ein Zifaches und machen den Bewuchs damit zu einem gravierenden Problem der marinen Schifffahrt.

-3-

Zum pflanzlichen Makrobewuchs zählen im Süßwasser Grünalgen, im Meerwasser ebenfalls Grünalgen, außerdem Braun- und Rotalgen sowie Schlauchdiatomeen. Auf dem Substrat „Schiffsrumpf“ siedeln sich als einzellige Stadien (begeißelte Zoosporen, unbegeißelte Sporen, Zygoten oder befruchtete Einzellen) an, die koloniebildenden Schlauchdiatomeen als solitäre Stammzellen.

Die Tierarten des Makrobewuchses durchlaufen eine planktische Jugendphase, die sie als Larven im Wasser verbringen. Für den Übergang zur feststehenden Lebensweise mit Metamorphose zur adulten Gestalt suchen sie ein Hartsubstrat auf, heften sich daran fest, wachsen heran und können dann gewichtige Bestandteile der Bewuchsgemeinschaft bilden, wie z. B. Seepocken (Balanidae), Miesmuscheln (*Mytilus edulis*), Moostierchen (Bryozoa), Manteltiere (Tunicata), Blumen- oder Korallentiere (Anthozoa) oder Polypentiere (Hydrozoen).

Das Fouling an Unterwasserrümpfen von Schiffen verursacht primär einen Verlust von Fahrgeschwindigkeit und sekundär auch enorme Kosten in Form von Treibstoffmehrverbrauch, Dockungskosten, Reinigungsaufwand und Bewuchsschutzmaßnahmen. Auf der anderen Seite wurden und werden durch den Gebrauch von toxischen Verbindungen quantifizierbare und nicht quantifizierbare Schäden an kommerziell genutzten und frei lebenden Meeresorganismen hervorgerufen.

In maritimer Umgebung erfährt daher jegliche Oberfläche ein Biofouling, welches eines der größten Probleme in der Marineteknologie darstellt.

Spezielle Oberflächenbeschichtungen, sogenannte Antifouling-Beschichtungen sollen daher den Bewuchs an Schiffsrümpfen, Seewasserkonstruktionen, wie Ölplattformen, Hafenanlagen, Rohren,

~~4~~

Seezeichen, Stegen und Brücken sowie an anderen künstlichen Unterwasserkonstruktionen verhindern. Bekannte Antifouling-Beschichtungen bzw. Antifouling-Anstriche beruhen sowohl auf Formen der mechanischen Reinigung als auch auf dem Entlassen von toxischen 5 Bioziden aus der Beschichtung bzw. aus dem Anstrich, der z. B. auch aus Kunststoff oder aus anderen Beschichtungen hergestellt sein kann.

Eine der Produktgruppen, deren bewuchsabweisende Wirkung auf physikalischen Mechanismen beruht, ist die Gruppe der 10 Faserbeschichtungen. Mehrere Systeme befinden sich in der Entwicklung: Es existieren mehrere Arten von Kunstfasern, wie z. B. Polyacryl-, Polyester-, Nylon-Fasern, die als kurze Einzelfasern (0,5 - 2 mm) auf frisch applizierten Epoxykleber gesprüht werden. Bei guter Applikation erzielen die Beschichtungen eine zufriedenstellende Wirkung gegen Seepocken, nicht 15 aber gegen Algen. Außerdem ist die Applikation stark von den äußeren Bedingungen abhängig. Wind, Regen und niedrige Temperaturen beeinflussen das Applikationsergebnis stärker als bei anderen Beschichtungstypen (DAEHNE et al. 2000. WATERMANN et al. 2003). Im Bereich der Naturfasern gibt es derzeit Versuche mit Fasern aus Hanf 20 (BIOREGION 2003). Ein Vorteil liegt in der biologischen Abbaubarkeit des Produkts. Diese Eigenschaft verhindert aber gleichzeitig, dass längere Standzeiten damit erzielt werden können. Über die Wirksamkeit dieser Faserbeschichtung ist bislang nichts bekannt.

25 Antihafbeschichtungen wie z. B. aus Teflon oder Silikon verhindern aber auch zum großen Teil die Anheftung von Foulingstoffen. Beispielsweise zeigte sich bei Antihafbeschichtungen aus Silikon im Hamburger Hafen, dass nur ein geringer oder schwach haftender Bewuchs auftrat. Dieser konnte problemlos wieder abgereinigt werden. Bei der Applikation von Silikon 30 und der Untergrundvorbehandlung ist aber ein bestimmter Standard

-5-

einzuhalten, damit es nicht zu Ablösungen des Systems kommt. Da Silikon aber nicht abbaubar ist, sind Silikonpartikel in Dockabwässern auszufällen und als Feststoff zu entsorgen. Dies gilt auch für Teflonbeschichtungen. Teflonpartikel sind ebenfalls sehr schwierig zu entsorgen.

5

Weiterhin unterscheidet man zwischen unlöslichen und löslichen Beschichtungen. Die unlöslichen Antifouling-Beschichtungen werden auch als "Kontakttyp" bezeichnet und weisen eine hohe Abriebfestigkeit auf. Lösliche Antifouling-Beschichtungen sind selbsterodierend und werden von
10 strömendem Wasser langsam abgetragen, sodass sich ihre Schichtstärke verringert. Je nach Kunststoffbasis werden die Biozide ausgespült, an der erodierenden Oberfläche präsentiert oder im Wasser gespalten. Bekannte Antifouling-Beschichtungen verhindern durch ihre Biozide, die wie Schädlingsbekämpfungsmittel wirken, die Besiedlungsphase des
15 Foulingprozesses. Bei den Bioziden unterscheidet man die metallorganischen Biozide, wie beispielsweise die Breitbandgifte Arsen, Kupfer und Tributylzinn (TBT), und die natürlichen Biozide, mit denen viele maritime Organismen ihre Oberfläche gegen Biofouling schützen. Schon geringe Konzentrationen der Breitbandspektrumgifte verursachen allerdings
20 langfristig Umweltschäden. Bekanntlich ist Tributylzinn (TBT) eines der giftigsten Chemikalien, welches als Biozid bei der Herstellung von Unterwasserschiffsanstrichen noch bis zu dem 31. Dezember 2002 eingesetzt werden durfte. Nach der Verabschiedung der Antifouling-Konvention der IMO dürfen ab dem 1. Januar 2003 organozinnhaltige
25 Antifoulingssysteme nur noch mit Sealern versiegelt verwendet werden. Auf den Sealern muß eine nachweislich organozinnfreie Antifouling-Beschichtung vorhanden sein. Es gibt nun bereits TBT-freie Antifoulings, die seit zwei Jahren auf dem Markt sind und auf lange Sicht angeboten werden. TBT-freie selbstpolierende Antifoulings mit einer Standzeit von 60 Monaten basieren
30 vor allem auf Kupfer und Zinkverbindungen. Die Kupferantifoulings

-6-

gewährleisten aber nur eine maximale Bewuchsschutzdauer von 36 Monaten.

Aufgrund der strengeren Gesetzgebung im Rahmen der oben erwähnten sogenannten Biozidrichtlinie wächst nun der Bedarf an nicht-toxischen Verwuchsschutzmethoden.

Aus der DE-OS 198 36 076 ist eine biozidfreie Antifouling-Beschichtung bekannt, die auf zwei Komponenten beruht, die umweltneutrale Selbstreinigungseigenschaften aufweisen und für eine hydrodynamische Oberfläche mit geringem Reibungswiderstand sorgen. Der Antifouling-Effekt beruht dabei auf der Bildung eines Oberflächengels. Ein Gelbildner als Reinigungskomponente wird anstelle von umweltschädlichen Bioziden ohne Verwendung von artfremden Trägersubstanzen eingesetzt. Die Bereitstellung des Gelbildners wird dabei von einer abbaubaren Gelmatrix als Fixationskomponente übernommen, die mit dem Gelbildner in einer Suspension homogen vermischt ist. Beide Komponenten werden in einem gemeinsamen Arbeitsgang auf die zu schützende Unterwasserfläche aufgebracht, dabei ist die flächige Anhaftung der turbulenten Umströmung ausgesetzt. Die Wirkung der Reinigungskomponente, die durch die Abbaubarkeit der Fixationskomponente ständig auf der Unterwasserfläche zur Verfügung gestellt wird, entfaltet sich vor allem bei Kontakt mit den Schleimstoffen des Wassers oder des Bewuchses. Die Foulingstoffe des Wassers und der Foulingorganismen bilden dann ein Gel auf der Antifouling-Beschichtung, das jedoch bei turbulenter Umströmung nicht standfest ist. Durch das Abwaschen kommt es zu einem Stoffverlust von beiden Komponenten, durch den die Beschichtung langsam aufgebraucht wird, sodass eine periodische Erneuerung erforderlich ist. Der Stoffverlust ist dabei um so größer, je stärker die auftretenden Wasserströmungen sind.

-7-

Aus der EP 0 903 389 A1 sind weiterhin biozidfreie Antifouling-Beschichtungen mit umweltneutralen selbstreinigungs- und hydrodynamischen Oberflächeneigenschaften für unterströmte Unterwasserflächen bekannt, wobei diese Antifouling-Beschichtung als
5 duales Kompositsystem aufgebaut ist, bei dem eine Fixationskomponente eine gute Anbindungsfähigkeit an die Unterwasseroberfläche aufweist und als porenformende Komponente in Form eines nanoskaligen, unregelmäßigen Reliefs sich überlappender Poren mit den Parametern Porengröße, -tiefe und -dichte und die Reinigungskomponente als
10 porenfüllende Komponente in Form eines flächigen Reinigungsfilms ausgebildet ist, wobei dieser unregelmäßig von einzelnen Porenstegen punktförmig durchstochen wird.

Die in der EP 0 903 389 A1 beschriebene Antifouling-Beschichtung übt ihren
15 selbstreinigenden Effekt allerdings nur bei Fortbewegung, z. B. eines Schiffes aus. Bei Standzeiten werden allerdings die Ablagerung von organischen Foulingstoffen nur sehr geringfügig vermieden, sodass das Konzept der EP 0 903 389 A1 bei fest im maritimen Umfeld sich befindenden Gegenständen nur sehr schlecht wirkt. Außerdem ist die beschriebene Antifouling-
20 Beschichtung sehr kostspielig.

CN 1421351 A beschreibt Schiffskörper aus einem textilen Flächengebilde aus Basaltfasern, modifiziert, d. h. imprägniert mit Phenol oder Epoxyharz und einer äußeren auflaminierten Kupferfolie. Ablagerungen von organischen
25 Foulingstoffen werden möglicherweise durch die äußere Kupferschicht erzielt.

Daher besteht in der Industrie ein großer Bedarf an alternativen, nicht toxischen Bewuchsschutzmethoden.

-8-

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung neuartige biozidfreie Antifouling-Beschichtungen vorzusehen, welche den Bewuchs von Schiffsrümpfen, Offshoreanlagen, Unterwasserseekabeln und anderen sich im Wasser befindlichen Gegenständen deutlich reduzieren, bzw. sogar
5 verhindern.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Verwendung von mineralischen Fasern oder Filamenten und von E-Glasfasern mit einem SiO₂-Anteil von mehr als 50 Gew.-% in Form eines textilen Flächengebildes
10 als biozidfreies Antifoulingmittel zum Schutz von Submersstrukturen gegen Schäden aufgrund von Adhäsion und Vermehrung von im Wasser lebenden Schadorganismen in Meereswasser oder in industriellen Wassersystemen, wobei die Oberfläche des Antifoulingmittels überwiegend von feinen Basaltfasern gebildet wird.

15

Die erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde können in Form eines Geleges, Gewebes, Gewirkes oder Gestrickes, eines in Multiaxialtechnik ausgebildetes Flächengebilde oder als Vlies ausgebildet sein. Falls die erfindungsgemäßen Flächengebilde in Form eines Gewirkes vorliegen,
20 können aus den Basaltfasern auch kettengewirkte Netze für die Aquakultur hergestellt werden. Diese relativ feinen engmaschigen Netze werden von der Bindung her in erster Linie auf eine hohe Laufmaschensicherheit ausgelegt. Die Grundstruktur dieser Netze sind sogenannte Rechts/Rechts-kettengewirkte Netze. Diesbezüglich wird auf die DE 198 57 993 C2
25 verwiesen.

Falls das erfindungsgemäße Flächengebilde eine Beschichtung ist, kann sie mittels Klebern oder anderen chemisch haftenden Produkten auf das zu schützende Substrat, d. h. die zu schützende Unterwasserfläche aufgebracht
30 werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass das textile

-9-

Flächengebilde durch Ummanteln und mit schmäleren Geweben oder Bändern bzw. durch Geflechte auf das Substrat wie z. B. die Oberfläche von Schiffsstrukturen etc. aufgebracht ist.

5 Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung werden Basaltfasern und/oder Basaltfilamente eingesetzt.

Die erfindungsgemäß verwendeten mineralischen Fasern enthalten mehr als 50 Gew.-% SiO_2 , bevorzugt mehr als 55 Gew.-% SiO_2 . Die in einer
10 besonderen Ausführungsform verwendeten Basaltfasern haben vorzugsweise einen hohen Al_2O_3 Gehalt, z. B. einen Al_2O_3 Gehalt von höher als 16 Gew.-% und einen niedrigen CaO, MgO Gehalt, z. B. ein CaO, MgO Gehalt von weniger als 8 Gew.-%, z. B. zwischen 5 und 8 Gew.-%.

15 Demgegenüber weisen die erfindungsgemäß eingesetzten E-Glasfasern einen SiO_2 Gew.-% Anteil von 55 Gew.-% und einen Al_2O_3 Anteil von 15 Gew.-% auf. Der CaO, MgO Anteil liegt sehr hoch, z. B. zwischen 18 und 24 Gew.-%.

20 Die erfindungsgemäß eingesetzten Basaltfasern sind endlosgezogene Basaltfasern und werden typischerweise aus einer Basaltschmelze in großtechnischem Maßstab gewonnen und weisen eine Temperaturbeständigkeit von bis zu 600°C auf. Verfahren zur Herstellung von Basaltfasern werden zum Beispiel in DE 29 09 148 A sowie in DE 35 09
25 424 A1 beschrieben. Die erfindungsgemäß eingesetzten Basaltfasern weisen eine thermische Beständigkeit im Bereich von mindestens -260°C bis +600°C auf, haben eine Sinterungstemperatur von 1050°C, eine Wärmeleitzahl von 0,031 bis 0,038 K. Bei den physikalischen Eigenschaften weisen sie einen Faserdurchmesser von 7 bis 17 μm auf sowie einen Tex
30 von 28 bis 120. Das spezifische Gewicht beträgt 2,6 bis 2,8 kg/dm^3 . Die

-10-

chemischen Eigenschaften nach Gewichtsverlust von 3 Stunden bei Behandlung in kochendem Wasser sind 1,6%; bei Behandlung in 2 n NaOH 2,75% und in 2 n HCl 2,2%.

5 Die erfindungsgemäße, als Antifouling-Beschichtung eingesetzte Konstruktion ist insbesondere als Gewebe, Gewirke oder als Geflecht, oder in Multiaxialtechnik bzw. Einlegetechnik ausgebildet. Eine zusätzliche Vernadelung von Fasern bzw. Filamenten von Fasermaterialien im exponierten Bereich ist ebenfalls möglich. Das Flächengebilde kann aber
10 auch ein Vliesstoff von Fasern und Fasermaterial sein, welches aus Basaltfasern hergestellt ist.

Wie oben erwähnt ist, kommen erfindungsgemäß als geeignete Materialien für Kette und Schuß Basaltfasern in Betracht. In einer besonderen
15 Ausführungsform besteht das erfindungsgemäße Gewebe aus miteinander verwebten Strängen von Kett- und Schußfäden in mehrlagiger Form. Der Kettfadenstrang besteht aus einer Vielzahl einzelner paralleler Filamente. Der Schußfadenstrang ebenfalls aus einer Vielzahl paralleler Filamente. Die einzelnen Kett- und Schußfäden liegen streng parallel zueinander und bilden
20 ein in sich geschlossenes Gewebe von geringer Dicke. Um der Gewebekonstruktion eine Festigkeit zu verleihen, wurden die Kett- und Schußfäden an verschiedenen Bindungs- und Verknüpfungspunkten bindungstechnisch verbunden. Weiterhin ist aber auch Leinwand- oder Körperbindung als auch Dreherbindung möglich.

25

Die erfindungsgemäß eingesetzte Antifouling-Beschichtung kann auf Beton/Stahl oder sonstigen Konstruktionen wie Kabeln, Ketten oder Seilen durch Ummanteln mit schmälere, handelbaren Geweben oder Bändern bzw. durch Geflechte oder durch spezielle Gewirke aufgebracht werden.

30

-11-

Alternativ kann das Gewebe auf die umströmte Unterwasserfläche mittels Kleber, wie z. B. Epoxyklebern, Zwei-Komponentenklebern, Schmelzklebern oder mit anderen Beschichtungen aufgebracht sein.

5 Die vorliegende Erfindung beruht auf der überraschenden Feststellung, dass Basaltfasergewebe von Muscheln, Seepocken, aber auch von Algen kaum bewachsen wird.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Basaltfasern verbinden zwei Vorteile von
10 Kunststoff- und Hanffasern: Basaltfasern sind ein Naturprodukt, die aber keinem schnellen biologischen Abbau unterliegen. Der Rohstoff ist in großen Mengen vorhanden, was das Produkt auch relativ preisgünstig macht, zumal es sich um eine Einkomponentenherstellung handelt. Die Beständigkeit gegenüber chemischen und mechanischen Einflüssen ist hoch.

15

Die erfindungsgemäße Applikation erfolgt insbesondere in Form von gewebten Matten und nicht mittels Einzelfasern wie bei den Kunstfasern. Dabei sind unterschiedliche Webtechniken und Gewebestärken möglich. Bei den erfindungsgemäßen Versuchen wurde zunächst ein 80 tex Gewebe
20 (Platte 1) und ein 600 tex Gewebe (Platte 2) getestet. Nach der ersten Inspektion dieser Platten wurde zusätzlich ein 100 tex Gewebe auf einem PVC-Rohr ausgelagert.

Die Erfindung wird nun anhand von mehreren Beispielen näher erläutert,
25 ohne sie jedoch darauf einzuschränken.

Beispiel 1

Testplatte 1 mit 80 tex Gewebe

-12-

Platte 1 wurde mit einem 80 tex Gewebe versehen, das mit einem Epoxykleber „aufgeklebt“ wurde. Da die Fasern ein extrem niedriges Aufnahmevermögen für Wasser und andere Flüssigkeiten aufweisen, quoll das gelierte Epoxy durch das Gewebe an die Oberfläche und härtete dort aus. Dadurch waren die Fasern an der Testoberfläche fast vollständig mit Epoxy verklebt. Frei bewegliche Fasern traten nur noch sehr vereinzelt auf. Dennoch wurde diese Platte am 24. April im Norderneyer Hafen ausgelagert (Tab. 1).

10

Beispiel 2

Tesstplatte 2 mit 600 tex Gewebe

Platte 2 wurden zur gleichen Zeit appliziert und ausgelagert (Tab. 1). Hier wurde ein schwerer 600 tex Zwirn aufgebracht, um herauszufinden, ob die Gewebestärke die Effektivität beeinflusst. Durch dieses dickere Gewebe war weniger Epoxy an die Oberfläche gedrungen. Die Einzelfasern waren nur teilweise verklebt.

20

Beispiel 3

Teströhre mit 100 tex Gewebe

Durch die absehbaren Schwierigkeiten bei der Applikation der Gewebematten auf Schiffsrümpfen wurde mit einem weiteren Testmuster (100 tex) ein PVC-Rohr ummantelt. Hintergrund dieser Überlegung war die sich abzeichnende Anwendungsmöglichkeit als Bewuchsschutz auf Unterwasserkabeln und -röhren, z.B. im Zusammenhang mit Offshore-Windkraftanlagen. Die Testmatte wurde mit beidseitig klebendem Klebeband

-13-

und Kabelbindern am Rohr befestigt, so dass die Fasern nicht verkleben konnten. Am 28. Juli wurde dieses Testmuster ausgelagert (Tab. 1).

Beispiel 4 und 5

5

Testplatten 3 und 4

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Applikation der Gewebe bei den Platten 1 und 2 wurden zwei weitere Testplatten hergestellt. Dabei wurden die Gewebe lose um die Platten gespannt und mit Epoxy-Klebebändern bei 220°
10 aufgebügelt. Platte 3 (100 tex einfach) erhielt auf der Vorderseite einen Epoxy-Streifen mittig unter dem Gewebe. Rückseitig wurde ein Streifen auf das Gewebe kaschiert. Platte 4 (100 tex als Zwirn) erhielt auf der Rückseite vollflächig die Epoxy-Klebebänder. Die beiden Enden des Gewebemusters
15 überlappen sich in der Plattenmitte ohne zusätzliches Klebeband.

Beide Platten wurden am 1. Oktober ausgelagert (Tab. 1). Ziel war es primär, die Beständigkeit des Epoxy-Kleberbandes und des Gewebes bei dieser Applikationsmethode zu überprüfen.

20

Tabelle 1: Daten der Basaltfaser-Testmuster

Testobjekt	Testsystem	Applikation	Auslagerung
Platte 1:20x40 cm	80 tex Gewebe	April 2003	24.04.2003
Platte 2:15x30 cm	600 tex Zwirn-Gewebe	April 2003	24.04.2003
PVC-Rohr 11 x60cm	100 tex Zwirn-Gewebe	Juli 2003	28.07.2003
PlatteS: 15x30 cm	100 tex Gewebe	September 2003	01.10.2003
Platte 4:15x30 cm	100 tex Zwirn-Gewebe	September 2003	01.10.2003

25

Testergebnisse

Testplatten

5 Nach 22 Wochen Exposition im Nordemeyer Hafenwasser wurden die Platten 1 und 2 sowie das Rohrmuster inspiziert. Dabei wurde neben der fotografischen Dokumentation der Bedeckungsgrad der Bewuchsgruppen nach Richtlinie STG 2221 bestimmt (SCHIFFSBAUTECHNISCHE GESELLSCHAFT 1992) und eine taxonomische Auswertung des Bewuchses
10 vorgenommen.

Testplatte 1 mit 80 tex Gewebe.

Platte 1 war nach 22 Wochen Exposition stark bewachsen. Miesmuscheln
15 bedeckten am 29. September fast die Hälfte der Testfläche und Seepocken weitere 20%. Die verbleibende Oberfläche war von einem relativ dicken Biofilm überzogen. Es muss berücksichtigt werden, dass nicht das Basaltgewebe, sondern der durchgedrungene Epoxykleber größtenteils die Oberfläche gebildet hat.

20

Die nur mit Korrosionsschutz versehene Rückseite der Platte 1 diente als Kontrolle. Erwartungsgemäß war der Bewuchs hier stärker: 70% der Oberfläche waren von Seepocken besiedelt. Diese waren sekundär von Miesmuscheln überdeckt worden, die 80% der Oberfläche bedeckten.
25 Demzufolge blieb wenig Platz für weitere Bewuchsorganismen. Tunikaten bedeckten deshalb nur 5% der Oberfläche.

-15-

Testplatte 2 mit 600 tex Gewebe

Auf dieser Platte wurde die Oberfläche überwiegend von freien Basaltfasern gebildet. Die Bewuchsentwicklung verlief gegenüber Platte 1 deutlich verzögert. Bei der Fotoinspektion am 16. Juli war Platte 1 bereits stark mit Muscheln bewachsen, während Platte 2 besonders im mittleren Bereich noch frei von makroskopischem Bewuchs (Muscheln, Seepocken, Makroalgen) war und lediglich einen Biofilm aus Mikroalgen aufwies. Bei einer zusätzlichen Fotoinspektion am 4. August hatte der Makrobewuchs zugenommen, der mittlere Bereich der Platte war aber noch immer frei von hartschaligem Bewuchs (Muscheln, Seepocken).

Bei der Abschlußinspektion am 29. September hatte sich der Tunikat *Styela clava* in großen Mengen angesiedelt und bedeckte 50% der Oberfläche. Dabei hatte er sich überwiegend epibiontisch auf Seepocken angesiedelt, aber auch basibiontisch auf der Gewebeoberfläche. Zwischen den Tunikaten, Muscheln und Seepocken gab es aber noch immer Bereiche, die nur von Mikroalgen bedeckt waren.

20 Teströhre mit 100 tex Gewebe

Das Testrohr wurde am 28. Juli ausgelagert und vereinbarungsgemäß in Abständen von 1-2 Wochen fotografiert. Die Bilder verdeutlichen die Bewuchsentwicklung sehr anschaulich. Nach einer Woche hatte sich eine einzelne Seenelke (*Metridium senile*) auf dem Basaltgewebe angesiedelt. 1 Woche später war ein dünner Biofilm sichtbar und vereinzelt hatten sich junge Seepocken angesiedelt. Nach 4 Wochen Exposition hatte die Seepockenbedeckung nicht zugenommen, aber junge Hydrozoen hatten sich angesiedelt. Nach 5 Wochen wurde zum ersten Mal der Tunikat *Botryllus* 30 schlössen nachgewiesen. 2 Wochen später hatten sich vereinzelt auch

-16-

Tunikaten der Art *Molgula citrina* angesiedelt. Bei der vorerst letzten Inspektion am 26. September nach mehr als 8 Wochen Exposition war der Seepockenbewuchs noch immer sehr gering (2%). Auffällig war auch, dass die Seepocken deutlich kleiner waren als auf den Kabelbindern des Rohrs. Offensichtlich haben die Seepocken auf „intaktem“, beweglichem Faseruntergrund Schwierigkeiten bei Ansiedlung und Wachstum. Miesmuscheln wurden nicht angetroffen, was aber am späten Auslagerungstermin gelegen hat. Miesmuscheln haben einen Brutfall im Frühjahr, der in diesem Jahr extrem stark ausgefallen ist. Es kann noch
10 einen schwächeren Brutfall im Spätsommer geben, der in diesem Jahr scheinbar nicht stattgefunden hat. Somit machten die Hydrozoe *Laomedea flexuosa* (10%) und der Tunikat *Botryllus schlosseri* (10%) den Großteil des Makrobewuchses aus. 50% der Oberfläche waren frei von sichtbarem Bewuchs und 25% waren nur von Mikroalgen bedeckt.

15

Abb. 1: Aufwuchsbedeckung [%] der Testplatten 1 und 2 mit Kontrolle (22 Wochen Exposition) und des Testrohres (8 Wochen Exposition)

20

25

30

Diskussion

Testplatte 1 mit 80 tex Gewebe

5

Auf Testplatte 1 (80 tex) hat das Epoxy die Fasern verklebt. Dies hat einen Antifoulingeffekt verhindert.

Testplatte 2 mit 600 tex Gewebe

10

Das 600 tex Gewebe auf Platte 2 war an der Oberfläche weniger stark verklebt. Das Ergebnis war eine verzögerte und reduzierte Bewuchsentwicklung im mittleren Bereich der Platte.

15 Teströhre mit 100 tex Gewebe

Als erster Vorversuch wurde ein PVC-Testrohr mit einem 100 tex Gewebe ummantelt und ausgelagert. Dieses Testmuster erzielte ein sehr zufriedenstellendes Ergebnis, allerdings bei einer jahreszeitlich relativ späten
20 Auslagerung und einer kurzen Expositionsdauer von 8 Wochen. Nichtsdestotrotz kann anhand des Bewuchses auf den Kabelbindern und dem Senkgewicht festgestellt werden, dass der Seepockenbewuchs reduziert wurde. Hydrozoen siedelten sich zahlreich an, erreichten aber keine große Biomasse.

25

Die Ergebnisse von Testplatte 2 beweisen, dass die Basaltfasern eine Verzögerung und Reduzierung der Bewuchsentwicklung bewirken: Miesmuscheln meiden die Faseroberfläche, Seepocken siedeln sich in geringer Dichte an und sind im Wachstum gehemmt.

30

-18-

Die Antifoulingwirkung des erfindungsgemäßen Basaltfasergewebes wird wahrscheinlich durch die Flexibilität der Oberfläche hervorgerufen. Die ansiedlungsbereiten Larven der Bewuchsorganismen erkennen das Gewebe nicht als stabile Oberfläche und meiden es deshalb. Da den Larven nur eine beschränkte Zeit bleibt, eine geeignete Stelle zur Ansiedlung zu finden, werden auch ungünstig erscheinende Oberflächen besiedelt, wenn keine besseren Alternativen zur Verfügung stehen.

Abschließend kann zusammengefaßt werden, dass die vorliegenden Ergebnisse auf eine Verzögerung und Reduzierung des Bewuchses schließen lassen.

Neben der Antifoulingwirkung ist die mechanische Stabilität des Gewebes im Seewasser eine wesentliche Voraussetzung für die Vermarktung. Es gibt bislang keine Anzeichen dafür dass die Stabilität des Gewebes für einen Langzeiteinsatz im Seewasser nicht geeignet ist.

20

25

30

Literatur

- 5 - BIOREGION (2003): ökologische Schiffsfarben. In BioRegion
Newsletter Mai 2003. Seite 14.
www.redaktool.de/k989407180/documents/maL03.764_8.pdf
- 10 - HOLSTRÖM, C. & S. KJELLEBERG (1994): The effect of external
biological factors on settlement of marine invertebrate and new
antifouling technology. Biofouling, 8: 147-160.
- 15 - SCHIFFSBAUTECHNISCHE GESELLSCHAFT e.V. (1992): STG-
Richtlinie Nr. 2221 „Korrosionsschutz für Schiffe und Seebauwerke -
Teil 3 Instandhaltung von Korrosionsschutz-Systemen“, Hamburg,
36 S.
- 20 - Wahl, M., K. Kröger & M. Lenz (1998): Non-toxic protection against
epibiosis. Biofouling, 12 (1-3): 205-236.
- 25 - DAEHNE, B., B. WATERMANN, H. MICHAELIS, M. HAASE & J.
ISENSEE (2000): Alternativen zu TBT. Erprobung von
umweltverträglichen Antifoulinganstrichen auf Küstenschiffen im
niedersächsischen Wattenmeer. Abschlussbericht Phase I und II,
WWF, Niedersächsisches Umweltministerium, Bremen, 169 S. + 115
S. Anhang.
- WATERMANN, B., B. DAEHNE, M. WIEGEMANN, M. LINDESKOG &
S. SIEVERS (2003): Performance of biocide-free antifouling paints -
Trials on deep-sea going vessels. Vol III Inspections and new

-20-

applications of 2002 and 2003 and synoptical evaluation of results
(1998 - 2003). LimnoMar, Hamburg / Norderney, 125 S.

5

10

15

20

25

30

Ansprüche

1. Verwendung von mineralischen Fasern oder Filamenten und von E-Glasfasern mit einem SiO_2 -Anteil von mehr als 50 Gew.-%, in Form
5 eines textilen Flächengebildes, als biozidfreies Antifoulingmittel zum Schutz von Submersstrukturen gegen Schäden aufgrund von Adhäsion und Vermehrung von im Wasser lebenden Schadorganismen in Meereswasser oder in industriellen Wassersystemen, wobei die Oberfläche des Antifoulingmittels
10 überwiegend von feinen Basaltfasern gebildet wird und das Flächengebilde als Gelege, Gewebe, Gewirke Gestrück oder Geflecht, ein in Multiaxialtechnik ausgebildetes Flächengebilde oder ein Vlies ausgebildet ist.
- 15 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Flächengebilde ein Fischnetz, insbesondere ein knotenloses, kettengewirktes Fischnetz zur Aquakultur, oder eine Antifouling-Beschichtung ist, die auf das zu schützende Substrat bzw. auf zu schützende Unterwasserflächen aufgebracht ist.
- 20 3. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das textile Flächengebilde mittels Klebern oder anderen chemisch haftenden Produkten auf das Substrat bzw. auf die zu schützende Unterwasserfläche oder das textile Flächengebilde auf
25 das zu schützende Substrat bzw. auf die Unterwasserfläche durch Ummanteln mit schmäleren Geweben oder Bändern bzw. durch Geflechte aufgebracht ist.
- 30 4. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als mineralische Fasern oder Filamente Basaltfasern oder Basaltfilamente verwendet werden

5. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Flächengebilde einen Kantenschutz entlang den Rändern des Flächengebildes aufweist.
- 5 6. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Gewebe aus Kett- und Schußfäden, jeweils aus Basaltfasern, besteht.
7. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei für das Gewebe Rovings und Garne mit einer Feinheit von 50 bis 3000 tex, insbesondere von 50 bis 500 tex verwendet werden und die aus den Garnen hergestellten Gewebe ein Flächengewicht von 70 bis 1500 g/m², insbesondere von 90 bis 200 g/m², aufweisen.
- 10 8. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Gewebe aus mehreren Schichten oder Lagen besteht und webtechnisch als auch mit Steppnähten mechanisch verfestigt ist, wobei die Steppnähte mit einem Nähfaden ausgeführt sind.
- 15 9. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Schichten des Flächengebildes mittels Klebtechnologie, insbesondere mittels Schweißklebeband und/oder mittels Klebepulver, miteinander verbunden sind.
- 20 10. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Fadenmaterial aus Zwirnen/Mehrfachgarnen besteht.
- 25 11. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Fadenmaterial einem Texturierungsprozeß unterworfen wurde.

1/1

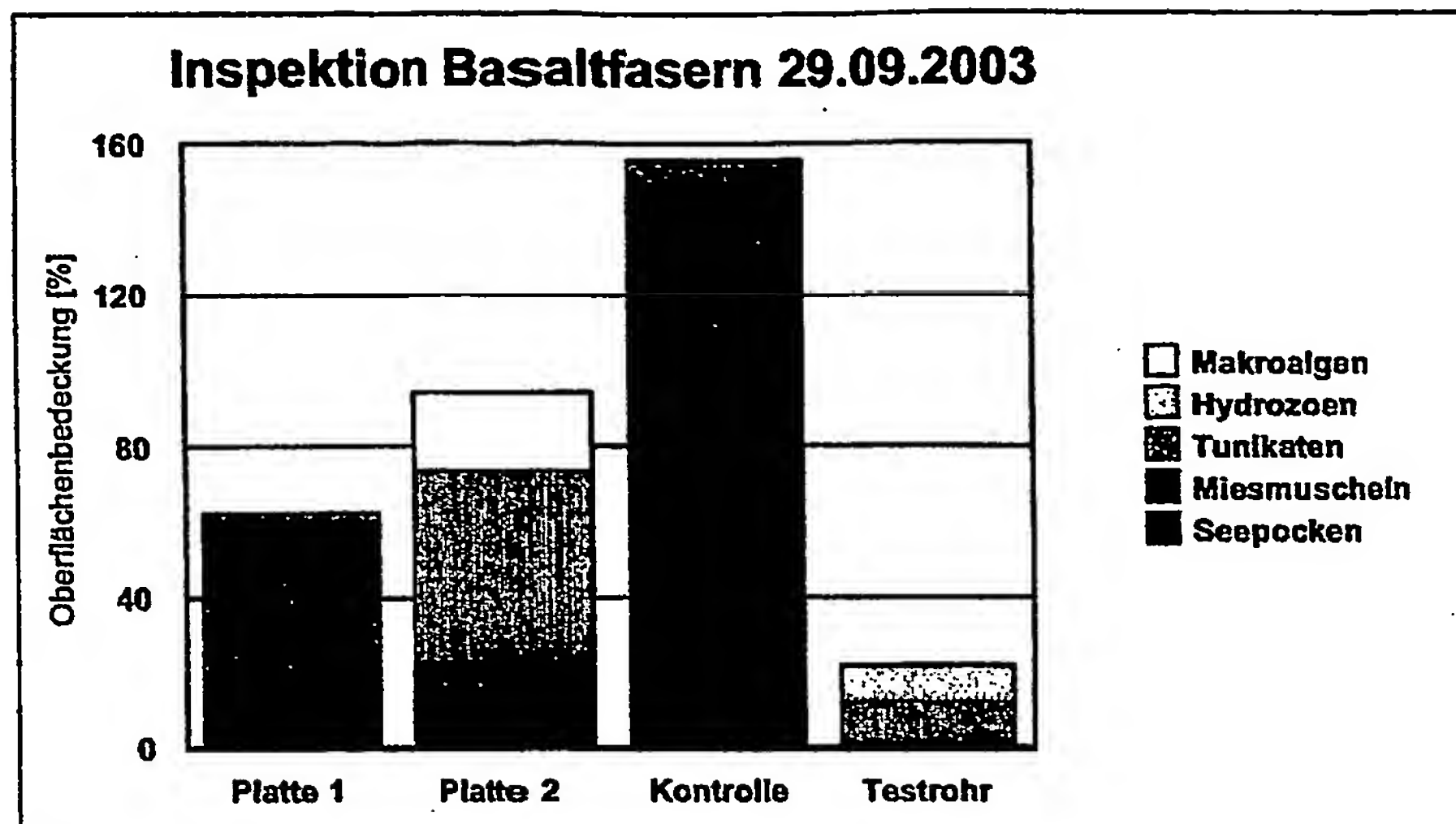


Abb. 1

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/012656

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D5/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09D B63B D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 100 48 671 A1 (KELLER, PETER) 18 April 2002 (2002-04-18) paragraph '0006! - paragraph '0007! paragraph '0011! paragraph '0019! paragraph '0023! paragraph '0038!	1
A	WO 80/00554 A (INT PAINT CO LTD; SYKES B; NEILD J) 3 April 1980 (1980-04-03) page 1, line 22 - line 28 page 2, line 24 - line 27 page 5, line 13 - line 38	1
A	CN 1 421 351 A (ZHOU XIANGANG) 4 June 2003 (2003-06-04) cited in the application abstract	1
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 February 2005

Date of mailing of the international search report

03/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Matthijssen, J-J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012656

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 608 549 A (DUMORTIER PAUL) 24 June 1988 (1988-06-24) claims 1,5	1
A	WO 96/15198 A (J.C. HEMPEL'S SKIBSFARVE-FABRIK A/S; URBAN, CLAUS; CODOLAR, SANTIAGO,) 23 May 1996 (1996-05-23) page 3, line 8 - line 16 page 8, line 17	1
A	WO 02/086213 A (GROEP MASUREEL VEREDELING; DEGROOTE, KAREL) 31 October 2002 (2002-10-31) page 2, line 22 - line 25	1

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/012656

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10048671	A1	18-04-2002	NONE	
WO 8000554	A	03-04-1980	AU 5055079 A BR 7908801 A CA 1140006 A1 DE 2964422 D1 DK 192380 A EP 0016195 A1 FI 792743 A ,B, WO 8000554 A1 GR 72918 A1 JP 55500623 T MT 852 A NO 792809 A PT 70135 A	13-03-1980 04-08-1981 25-01-1983 03-02-1983 01-05-1980 01-10-1980 06-03-1980 03-04-1980 11-01-1984 11-09-1980 04-09-1981 06-03-1980 01-09-1979
CN 1421351	A	04-06-2003	NONE	
FR 2608549	A	24-06-1988	FR 2608549 A1	24-06-1988
WO 9615198	A	23-05-1996	AU 3867395 A DE 69515059 D1 DE 69530530 D1 DE 69530530 T2 WO 9615198 A2 DK 792326 T3 EP 0792326 A2 EP 0952194 A2 ES 2198817 T3 GR 3033143 T3 JP 10508639 T JP 2004346329 A NO 972202 A	06-06-1996 16-03-2000 28-05-2003 26-02-2004 23-05-1996 26-06-2000 03-09-1997 27-10-1999 01-02-2004 31-08-2000 25-08-1998 09-12-2004 11-07-1997
WO 02086213	A	31-10-2002	WO 02086213 A1 EP 1379715 A1 US 2004115439 A1	31-10-2002 14-01-2004 17-06-2004

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012656

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D5/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09D B63B D01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 100 48 671 A1 (KELLER, PETER) 18. April 2002 (2002-04-18) Absatz '0006! - Absatz '0007! Absatz '0011! Absatz '0019! Absatz '0023! Absatz '0038!	1
A	WO 80/00554 A (INT PAINT CO LTD; SYKES B; NEILD J) 3. April 1980 (1980-04-03) Seite 1, Zeile 22 - Zeile 28 Seite 2, Zeile 24 - Zeile 27 Seite 5, Zeile 13 - Zeile 38	1
A	CN 1 421 351 A (ZHOU XIANGANG) 4. Juni 2003 (2003-06-04) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1
-/--		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Februar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Matthijssen, J-J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 608 549 A (DUMORTIER PAUL) 24. Juni 1988 (1988-06-24) Ansprüche 1,5 -----	1
A	WO 96/15198 A (J.C. HEMPEL'S SKIBSFARVE-FABRIK A/S; URBAN, CLAUS; CODOLAR, SANTIAGO,) 23. Mai 1996 (1996-05-23) Seite 3, Zeile 8 - Zeile 16 Seite 8, Zeile 17 -----	1
A	WO 02/086213 A (GROEP MASUREEL VEREDELING; DEGROOTE, KAREL) 31. Oktober 2002 (2002-10-31) Seite 2, Zeile 22 - Zeile 25 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012656

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10048671	A1	18-04-2002	KEINE
WO 8000554	A	03-04-1980	AU 5055079 A 13-03-1980
		BR 7908801 A 04-08-1981	
		CA 1140006 A1 25-01-1983	
		DE 2964422 D1 03-02-1983	
		DK 192380 A 01-05-1980	
		EP 0016195 A1 01-10-1980	
		FI 792743 A ,B, 06-03-1980	
		WO 8000554 A1 03-04-1980	
		GR 72918 A1 11-01-1984	
		JP 55500623 T 11-09-1980	
		MT 852 A 04-09-1981	
		NO 792809 A 06-03-1980	
		PT 70135 A 01-09-1979	
CN 1421351	A	04-06-2003	KEINE
FR 2608549	A	24-06-1988	FR 2608549 A1 24-06-1988
WO 9615198	A	23-05-1996	AU 3867395 A 06-06-1996
		DE 69515059 D1 16-03-2000	
		DE 69530530 D1 28-05-2003	
		DE 69530530 T2 26-02-2004	
		WO 9615198 A2 23-05-1996	
		DK 792326 T3 26-06-2000	
		EP 0792326 A2 03-09-1997	
		EP 0952194 A2 27-10-1999	
		ES 2198817 T3 01-02-2004	
		GR 3033143 T3 31-08-2000	
		JP 10508639 T 25-08-1998	
		JP 2004346329 A 09-12-2004	
		NO 972202 A 11-07-1997	
WO 02086213	A	31-10-2002	WO 02086213 A1 31-10-2002
		EP 1379715 A1 14-01-2004	
		US 2004115439 A1 17-06-2004	